

PCT/JP 2004/003908

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.04.2004

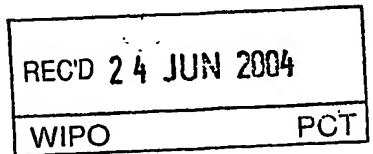
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月26日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-085489
[ST. 10/C]: [JP2003-085489]

出 願 人
Applicant(s): 日本カーバイド工業株式会社

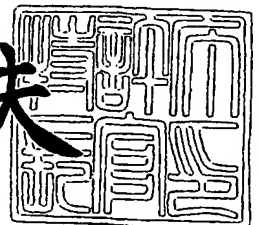


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3047140

【書類名】 特許願

【整理番号】 MK031P03

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 43/315

【発明者】

【住所又は居所】 富山県 富山市 北代 2 3 5 - 4 2

【氏名】 三田 真哉

【発明者】

【住所又は居所】 富山県 魚津市 新金屋 1 - 9 - 1 1

【氏名】 柿沼 真一

【発明者】

【住所又は居所】 富山県 富山市 手屋 1 丁目 1 0 - 2 6

【氏名】 室谷 昌宏

【特許出願人】

【識別番号】 000004592

【氏名又は名称】 日本カーバイド工業株式会社

【代表者】 松尾 博之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 052836

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

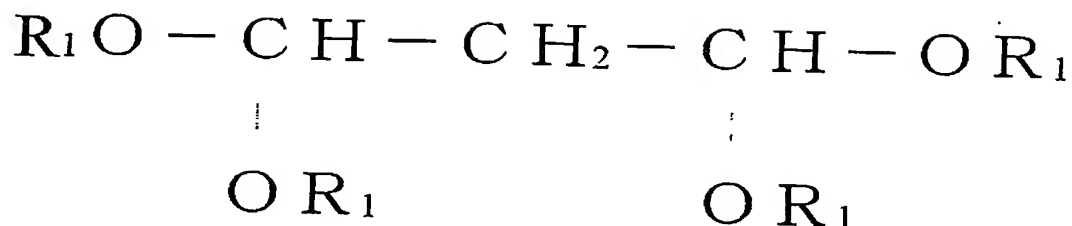
【書類名】 明細書

【発明の名称】 テトラアルコキシプロパンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

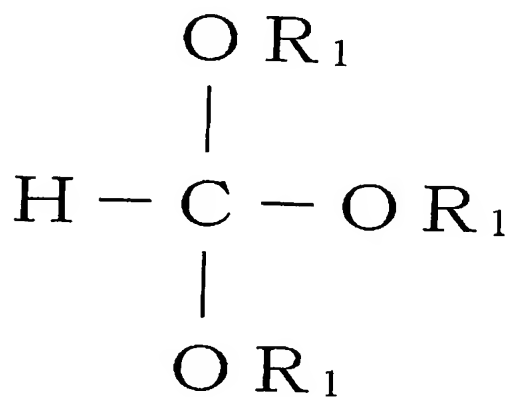
【化 1】



(式中、 R_1 は CH_3 、 C_2H_5 を示す)

で表される 1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンの製造方法において、

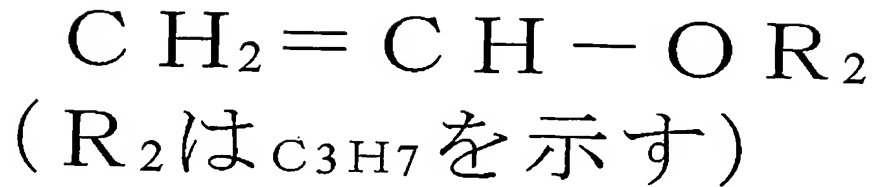
【化 2】



(R_1 は CH_3 、 C_2H_5 を示す)

で表されるオルソギ酸エステル及び

【化3】



で表されるビニルエーテルを原料として用いることを特徴とする1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、医薬中間体であるピラゾールやピリミジン等の原料などに用いられる高反応性を有する骨格形成剤として有用な、1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンに関しては公知であり、例えば、特許文献1及び非特許文献1に、1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパンの製造方法が記載されている。

【0003】

これらの文献によれば、オルソギ酸エステル約3モルとエステルに対応するビ

ニルエーテル 1 モルとから目的物である 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ (又はエトキシ) プロパンなどが合成されている。

【0004】**【特許文献 1】**

特開昭 57-158735 号 (1982)

【非特許文献 1】

薬学雑誌 82 1962, 第 269~273 頁

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンを合成するためには、オルソギ酸メチルと対応するビニルエーテルとしてメチルビニルエーテルを用いるが、メチルビニルエーテルはガス状態であり、実験室での合成は可能であるが、工業的に大量に使用することは困難であった。

また、1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパンの合成には、オルソギ酸エチルと対応するエチルビニルエーテルを用いるが、エチルビニルエーテルは沸点が 36~37℃の特殊引火物であり、大量に使用することはメチルビニルエーテルと同様に困難であった。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、例えば、医農薬中間体であるピラゾールやピリミジンの原料などとして有用な高反応性の骨格形成剤である 1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンの合成原料であるビニルエーテルの沸点の低さを解消すること、及び次工程の反応における経済性を目的に研究を行い、ビニルエーテルに沸点が 55℃と高く工業的にも利用可能なプロポキシビニルエーテルを用いることにより、メチルビニルエーテルやエチルビニルエーテルの沸点の低さを解消し、目的とする 1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンが合成できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】**【発明の実施の形態】**

以下本発明の実施の形態について詳しく説明する。

本発明は、1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンを製造するに際して、工業的に利用可能なプロポキシビニルエーテルを用いて、1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパン及び1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパンを工業的に製造することを目的とする。

【0008】

通常、例えば医農薬中間体であるピラゾールやピリミジンの原料などとして有用で高反応性を有する骨格形成剤等の優れた性質を有し、原料として極めて有用である1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンの製法としては、オルソギ酸エステルと対応するビニルエーテルを用いて合成される。

【0009】

1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンを製造する場合、オルソギ酸メチルに対応するビニルエーテルとしてガス状のメチルビニルエーテルを用いなければならず工業的に大量に製造するのは困難であった。

また、1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパンを製造する場合、オルソギ酸エチルに対応するビニルエーテルとして特殊引火物のエチルビニルエーテルを用いなければならず、やはり工業的に大量に製造するのは困難であった。

【0010】

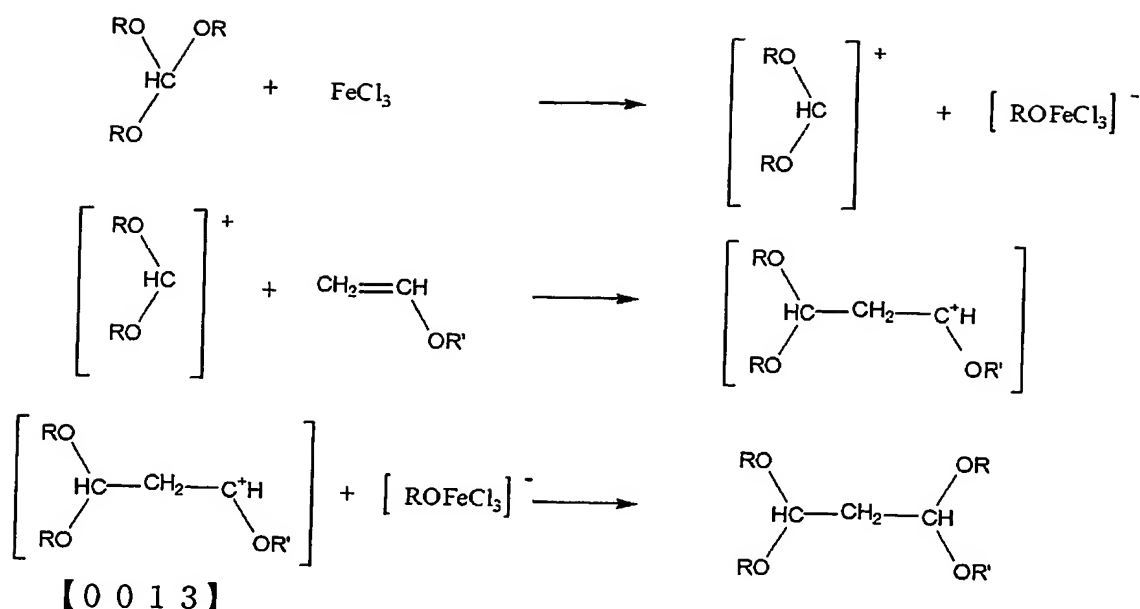
本発明者等は、新規で非対称な1, 3, 3-トリアルコキシ-1-プロポキシプロパンを合成する目的でオルソギ酸エステルにプロピルビニルエーテルを反応させ、目的物を得たが、前記非対称体の他に、工業的規模に適した製造原料であるプロポキシビニルエーテルから対称体を製造する方法を確立し、本発明を完成した。

【0011】

上記新規で非対称な1, 3, 3-トリアルコキシ-1-プロポキシプロパンの生成は次のような反応式に従うものと考えられる。

【0012】

【化4】



次いで、該新規で非対称な1, 3, 3-トリアルコキシ-1-プロポキシプロパンは、上記生成物とアルコキシ交換反応により、1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンになるものと考えられる。

【0014】

本発明化合物の具体的な合成法としては、例えば、次のような方法を挙げることができる。

例えば、ガラス製のフラスコ中に、プロピルビニルエーテルを入れて加熱した後、反応触媒として、例えば、無水塩化鉄(III)、三フッ化ホウ素、フッ化水素及び塩化第二水銀等のルイス酸化合物を、ビニルエーテル100重量部に対して、約0.5~2.0部添加し、攪拌しながら、例えばオルソギ酸メチル等のオルソエステルをビニルエーテル1モルに対して、約1.0~1.3モル添加し、例えば、約-15~35℃で加熱する。

反応終了後、反応混合物を減圧蒸留することにより、1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンを得ることができる。

【0015】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明をこれらの実施

例に何ら限定するものでないことはいうまでもない。

実施例 1

温度計及び攪拌装置を備えた 300 ml の四つ口フラスコにオルソギ酸トリメチル 106.1 g (1.0 モル) を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄 (III) 0.3 g (0.002 モル) を加え、 -15°C を保ちながら *i* s o - プロピルビニルエーテル 81.8 g (0.95 モル) を 5 時間かけて添加した後、2 時間熟成させた。この段階での反応液重量%は 178.7 g であり、目的とする 1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンの濃度は 7.1% であった (生成率 7.7%)。

【0016】

実施例 2

温度計及び攪拌装置を備えた 300 ml の四つ口フラスコにオルソギ酸トリメチル 106.1 g (1.0 モル) を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄 (III) 0.3 g (0.002 モル) を加え、 2°C を保ちながら *i* s o - プロピルビニルエーテル 81.8 g (0.95 モル) を 5 時間かけて添加した後、その温度で 2 時間熟成させた。この段階での反応液重量%は 180.0 g であり、目的とする 1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンの濃度は 9.0% であった (生成率 9.9%)。

【0017】

実施例 3

温度計及び攪拌装置を備えた 300 ml の四つ口フラスコにオルソギ酸トリメチル 106.1 g (1.0 モル) を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄 (III) 0.3 g (0.002 モル) を加え、 35°C を保ちながら *i* s o - プロピルビニルエーテル 81.8 g (0.95 モル) を 5 時間かけて添加した後、その温度で 2 時間熟成させた。この段階での反応液重量%は 177.6 g であり、目的とする 1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンの濃度は 3.6% であった (生成率 3.9%)。

【0018】

実施例 4

温度計及び攪拌装置を備えた 300 ml の四つ口フラスコにオルソギ酸トリエチル 148.1 g (1.0 モル) を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄 (III) 0.3 g (0.002 モル) を加え、0℃を保ちながら *i*sopropylvinyl ether 81.5 g (0.95 モル) を 5 時間かけて添加した後、その温度で 1 時間熟成させた。

その後、反応液を減圧蒸留すると、純度 22.2% の 1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパン 135.1 g (収率 14.4%) が得られた (111℃、 6.7×10^{-4} MPa)

【0019】

【発明の効果】

本発明の 1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンの製造方法は、工業的に使用可能なプロポキシビニルエーテルを使用することにより、医農薬中間体であるピラゾールやピリミジンの原料などに用いられる高反応性を有する骨格形成剤としても有用な 1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンを工業的規模で製造することができる。

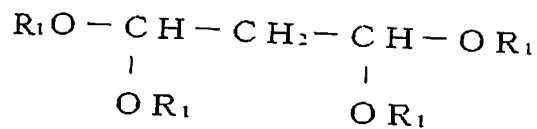
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

下記一般式 (1)

【化1】



(式中、R₁はCH₃、C₂H₅を示す)

で表される 1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパン及びテトラエトキシプロパンの製造においては、オルトギ酸メチルエステルに対応するメチルビニルエーテルがガス状であり、又オルトギ酸エチルエステルに対応するエチルビニルエーテルは低沸点であり、工業的には大量に使用することは困難であった。

【解決手段】

オルトギ酸エステルに対応するビニルエーテルを用いることなく、プロピルビニルエーテルを用いることにより、1, 1, 3, 3-テトラアルコキシプロパンを工業的に製造することが出来る。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-085489
受付番号	50300493269
書類名	特許願
担当官	第六担当上席
作成日	平成15年 3月27日 0095

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 3月26日

次頁無

特願 2003-085489

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004592]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1999年 8月 4日
住所変更
東京都港区港南2丁目11番19号
日本カーバイド工業株式会社